

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

AE

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-150454

⑪ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)6月26日

G 01 N 27/12

D

9014-2G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 オゾン検出装置

⑮ 特 願 平1-289805

⑯ 出 願 平1(1989)11月7日

⑰ 発 明 者 香 田 弘 史 大阪府箕面市船場西1丁目5番3号 フィガロ技研株式会社内

⑱ 発 明 者 島 袋 宗 春 大阪府箕面市船場西1丁目5番3号 フィガロ技研株式会社内

⑲ 出 願 人 フィガロ技研株式会社 大阪府箕面市船場西1丁目5番3号

⑳ 代 理 人 弁理士 塩 入 明 外1名

明 細 書

発明の名称 オゾン検出装置

特許請求の範囲

(1) ヒータに金属酸化物半導体の薄膜を積層したガスセンサと、

ガスセンサのヒータに接続したヒータ電源と、金属酸化物半導体の薄膜に直列に接続した検出電源と負荷抵抗と、

ヒータ電源の出力を周期的に変化させて、金属酸化物半導体薄膜の温度を高温度域と低温域とに周期的に変化させるためのタイマと、

負荷抵抗あるいは金属酸化物半導体へのガスセンサ出力を、タイマからの信号に基づいて、金属酸化物半導体の薄膜が低温域にある期間内にA/D変換するためのA/Dコンバータと、

A/D変換したガスセンサ出力から、オゾンを検出するための手段とを設けた、オゾン検出装置。

(2) 耐熱絶縁性の薄膜上にヒータと金属酸化物半導体の薄膜とを設けたガスセンサと、

ガスセンサのヒータに接続したヒータ電源と、

金属酸化物半導体の薄膜に直列に接続した検出電源と負荷抵抗と、

ヒータ電源の出力を周期的に変化させて、金属酸化物半導体薄膜の温度を高温度域と低温域とに周期的に変化させるためのタイマと、

負荷抵抗あるいは金属酸化物半導体へのガスセンサ出力を、タイマからの信号に基づいて、金属酸化物半導体の薄膜が低温域にある期間内にA/D変換するためのA/Dコンバータと、

A/D変換したガスセンサ出力から、オゾンを検出するための手段とを設けた、オゾン検出装置。

発明の詳細な説明

[発明の利用分野]

この発明はオゾンの検出に関する。この発明のオゾン検出装置は、例えば複写機等の高圧放電回路から発生したオゾンの検出や、オゾン型脱臭器の制御等に用いる。

[従来技術]

特公昭53-43,320号は、金属酸化物半導体ガスセンサを高温度域と低温域とに交互に加熱

し、低温域の出力から一酸化炭素を検出することを開示している。この技術は出願人らにより実用化されており、用いられているセンサはバルク型あるいは厚膜型のもので、時定数が長いため温度変化の周期も長い。時定数として問題になるのは冷却時の時定数で、一般に20～30秒以上である。温度変化の周期は通常150秒程度で、高温域が60秒程度、低温域が90秒程度である。

この技術は低温域で高い感度を示すガスであれば、任意のガスの検出に用いられるはずであるが、実際には一酸化炭素の検出にのみ用いられ、他のガスの検出には用いられていない。

【発明の課題】

この発明の課題は以下の点にある。

- (1) オゾンを高感度で検出すること、
- (2) 検出に要するデッドタイムを短縮すること。

【発明の構成】

この発明では、金属酸化物半導体の薄膜を高温域と低温域とに交互に周期的に加熱し、低温域の出力からオゾンを検出する。用いるガスセンサは、

ヒータに金属酸化物半導体の薄膜を覆層したもの（特許請求の範囲第1項）、あるいは耐熱絶縁性の薄膜上にヒータと金属酸化物半導体の薄膜とを設けたもの（特許請求の範囲第2項）とする。

検出回路としては、ガスセンサのヒータにヒータ電源を接続し、金属酸化物半導体薄膜には負荷抵抗と検出電源とを直列に接続する。ここでタイマを設けて、ヒータ電源の出力を周期的に変化させ、金属酸化物半導体の薄膜の温度を高温域と低温域とに交互に周期的に変化させる。そしてA/Dコンバータにより低温域でのガスセンサの出力を取り出し、これを基にオゾンを検出する。ガスセンサの出力としては、負荷抵抗への出力やガスセンサに現れる印加電圧、あるいはこれらを分圧したものを用いる。

薄膜型のガスセンサを高温域と低温域とに交互に加熱すると、低温域でオゾンへの高い感度が生じる。薄膜型に変えバルク型や厚膜型のガスセンサを用いると、オゾンが易分解性のガスであるため、金属酸化物半導体の内部へ拡散する過程で分

-3-

解し、感度が低下する。

ヒータに金属酸化物半導体の薄膜を覆層したガスセンサや、耐熱絶縁性の薄膜にヒータと金属酸化物半導体の薄膜を設けたガスセンサは、熱時定数が短い。このため検出周期を短縮し、デッドタイムを短縮することができる。

【実施例】

第1図にオゾンの検出結果を示す。図の出力 V_{out} はガスセンサの負荷抵抗（300K Ω ）への出力を表し、図中の表示はオゾン濃度を表す。この結果は、第2図の SnO_2 系ガスセンサを0.1秒間高温域（350～400℃）に加熱し、4.9秒間低温域（150～200℃）に加熱した際のものである。図の上部の点線は高温域での出力（高温域の終了付近の出力）を、下部の点線は低温域での出力（低温域の終了付近の出力）を表す。

この結果での、ガスセンサの抵抗値（金属酸化物半導体薄膜の抵抗値）並びにオゾンへの感度を表1に示す。

-4-

表 1 (オゾン感度)

オゾン濃度	抵抗値 (K Ω)	オゾン感度
0 (空気中)	32～ 38	...
0.1 ppm	210～ 230	6～ 7
0.3 ppm	1000～1100	28～ 36
1 ppm	4600～4800	120～140

* 結果は低温域の出力から算出、抵抗値は図での定常値を表示、オゾン感度はオゾン導入直前の空気中の抵抗値とオゾン中の抵抗値の比を表す。

表1の結果を見ると、オゾンへの感度は高く、1 ppmのオゾンに対しては100倍以上の感度を得られ、0.1 ppmでも6～7倍の感度を得られる。0.1～1 ppmの範囲で金属酸化物半導体の抵抗値はオゾン濃度により放物線的に変化し、オゾン濃度への依存性は1次よりも高い。この結果0.1 ppm程度のオゾンを検出することは容易で、高温域の出力がオゾンに余り依存しないことを利用してガスセンサ出力の変動を補償すると、0.1 ppm以下のオゾンも検出できる。

-5-

-6-

検出の周期は5秒で、この内完全なデッドタイムとなる高温域の時間は0.1秒である。低温域の時間を短縮すると、1周期1秒以下の検出も可能である。

検出原理について説明すると、高温域への加熱は吸着したオゾンや水蒸気を脱離させ、ガスセンサをその感度初期化することにある。高温域への加熱は、金属酸化物半導体を活性化し、低温域でのオゾンの吸着を容易にする作用ももっている。高温域に必要な時間の下限は、ガスセンサの加熱時の熱時定数約10 msecより短い。低温域での作用は、オゾンを吸着させて抵抗値を変化させることにある。これに必要な時間は1秒～10秒程度で、時間を長くする程オゾン感度は増加するが、同時に水蒸気への感度も増加する。1周期5秒との条件は、このような点から定めたものである。高温域や低温域の温度は用いた金属酸化物半導体薄膜(SnO_2 単膜)に応じて定めたもので、低温域の温度は室温でも良い。高温域を350～400℃としたのは、これ以上の温度では低温域で

エタノール の雑ガスへの感度が発現するため、第1図の条件の場合低温域でも高温域でもエタノール等の雑ガスへの感度はほとんどない。

第1図には表れていないが、ガスセンサの出力は安定で、ドリフトは小さい。センサの抵抗は、350～400℃に連続加熱する場合も、150～200℃に連続加熱する場合も安定ではなく、放置したセンサの使用を再開するとドリフトが生じる。室温に放置したセンサを連続加熱すると、センサ抵抗は高抵抗側に数日程度の間ドリフトする。その大きさは最初の1日で350～400℃程度では10倍程度、150～200℃では数倍である。しかし実施例の使用条件ではドリフトは見られない。例えば0.6V/0.2Vの条件では、使用開始10分後の高温側の空気中の抵抗値は約10K Ω 、1日後の抵抗も約10K Ω であった。同様に低温側の抵抗値は10分後が30～40K Ω 、1日後も30～40K Ω であった。

用いたガスセンサを第2図に示す。このガスセンサ2は公知で、(特開昭63-109,358

-7-

-8-

号に記載)、ヒータ4の表面にアルミナの絶縁膜6(膜厚1 μm 弱)を介して、単膜の SnO_2 薄膜8(膜厚約0.5 μm)を覆層したものである。10,12は金電極である。ヒータ4には、直径13 μm のFe-Cr-Al合金線(スウェーデンカンタル社製のカンタル線、カンタルは登録商標)を用いた。ヒータ4の材質や線径は任意である。アルミナの絶縁膜6は SnO_2 薄膜8とヒータ4とを絶縁し、同時にヒータ材料による SnO_2 薄膜8の汚染を防止する。アルミナ絶縁膜6は、アルミナゾルを塗布し熱分解して設けた。ヒータ4に白金等の貴金属材料を用いる場合、 SnO_2 薄膜8の汚染の可能性が小さいため、アルミナ絶縁膜6を設けなくても良い。この場合ヒータ4を電極の一方に兼用することができる。 SnO_2 薄膜8は、2-エタニルヘキサノ酸 Sn のブタノール溶液をアルミナ絶縁膜6上に塗布し、500℃で熱分解して形成した。アルミナ絶縁膜6は SiO_2 や ZrO_2 等の膜に変えても良く、 SnO_2 薄膜8は In_2O_3 や ZnO 等の薄膜に変えても良い。

ガスセンサ2は、薄膜状の金属酸化物半導体8を用いるため、オゾンへの感度が高い。厚膜やバルク状の金属酸化物半導体を用いると、金属酸化物半導体の内部への拡散の過程でオゾンが分解し、オゾン感度が低下する。

ガスセンサ2の第2の特徴は、熱時定数が短いことにある。ガスセンサ2では、 SnO_2 薄膜8とヒータ4との間隔が短いため、熱時定数が小さい。このため検出周期を短縮することができる。ガスセンサ2の放熱時の熱時定数は30 msec程度、加熱時の熱時定数はそれ以下である。これに対して厚膜型やバルク型のガスセンサの熱時定数は、通常数十秒程度である。

ガスセンサはアルミナ等の基板に Pt 、 RuO_2 等のヒータ膜を設け、その上部に金属酸化物半導体の薄膜を覆層したものでも良い。この場合ヒータと金属酸化物半導体薄膜との間隔は僅かで、ヒータを発熱させると金属酸化物半導体は直ちに加熱される。一方ヒータの発熱時間を例えば1秒以下、好ましくは30～300 msec程度と短くす

-9-

-10-

ると、基板が昇温する前に高温域が終了する。このため加熱終了後ヒータは直ちに基板により冷却され、金属酸化物半導体も冷却される。これらの結果、このようなガスセンサでも熱時定数が短い薄膜型ガスセンサを得ることができる。

第3図、第4図に、熱時定数の短い薄膜型ガスセンサの他の例を示す。図において20はガスセンサ、22は SiO_2 等の耐熱絶縁性の薄膜で、例えば厚さ $1\mu\text{m}$ 、幅 $20\mu\text{m}$ 程度のものを用いる。 SiO_2 の薄膜22は、 Si 等の基板24上に設け、アンダーカットエッチング等により設けた空洞部にブリッジとして存在する。26、28はヒータ薄膜、30、32は一对の電極、34は SnO_2 や In_2O_3 、 ZnO 等の金属酸化物半導体の薄膜である。ガスセンサ20は、第2図のガスセンサ2と等価である。

第5図に、第1図のデータのサンプリング条件を示す。検出周期は5秒で、0.1秒間だけヒータ4に0.6Vの電圧を加え、他は0.2Vのヒータ電圧とする。0.6Vや0.2Vの電源を得るの

が困難な場合、ヒータ電源を例えば5Vとし、これを短いパルス列として加え実効的に同じ電力を加えても良い。0.6Vのヒータ電源は、出力5Vでデューティ比1.44%の電源と等価である。温度変化に伴ってセンサ出力は図の下部のように変化する。実線に空気中での出力を、破線にオゾン中の出力を示す。そしてこの出力を高温域の終了時付近(P点)と、低温域の終了時付近(P点)でサンプリングし、プロットしたものが第1図である。

第6図に、検出回路を示す。40は検出電源、42、44は電源で、46、48はそのスイッチ、50は負荷抵抗である。電源42、44とスイッチ46、48を組み合わせて、ヒータ4の電源とする。52は信号処理用のマイクロコンピュータで、A/Dコンバータ54と、タイマ56、演算論理ユニット58、オゾン中でのガスセンサ出力の標準値を記憶させたROM60、データ記憶用のRAM62とを有し、出力側には表示回路64を接続する。タイマ56は例えば5秒周期で動作

-11-

し、0.1秒間スイッチ46をオンさせ、他はスイッチ48をオンさせる。またスイッチ48のオフ直前に、負荷抵抗50への出力をA/Dコンバータ54に読み込ませる。負荷抵抗50への出力に変えて、センサ2への印加電圧をセンサ出力としても良い。A/D変換した出力をRAM62に記憶させ、ROM60に記憶した標準出力と比較して、オゾン濃度を求める。求めたオゾン濃度は表示回路64で表示する。

なおオゾン濃度の算出には、低温域での金属酸化物半導体薄膜8の抵抗値と高温域での抵抗値との比等を用いても良く、用途に応じた種々のバックグラウンド補正ができる。

[発明の効果]

この発明では、

- (1) オゾンを高感度で検出し、
- (2) かつ検出に要するデッドタイムを短くすることができる。

図面の簡単な説明

第1図は、実施例でのオゾン検出結果を示す特

性図である。

第2図は、用いたガスセンサの要部斜視図である。

第3図は変形例のガスセンサの要部平面図、第4図はそのIV-IV方向断面図である。

第5図は、実施例での検出信号のサンプリングを示す波形図である。

第6図は実施例の回路図である。

図において、 2, 20 ガスセンサ、
4, 26, 28 ヒータ、 6 絶縁膜、
8, 34 金属酸化物半導体薄膜、
40 検出電源、 42, 44 ヒータ電源、
46, 48 スイッチ、 50 負荷抵抗、
52 マイクロコンピュータ、
54 A/Dコンバータ、 56 タイマ、
60 ROM、 62 RAM、
64 表示回路。

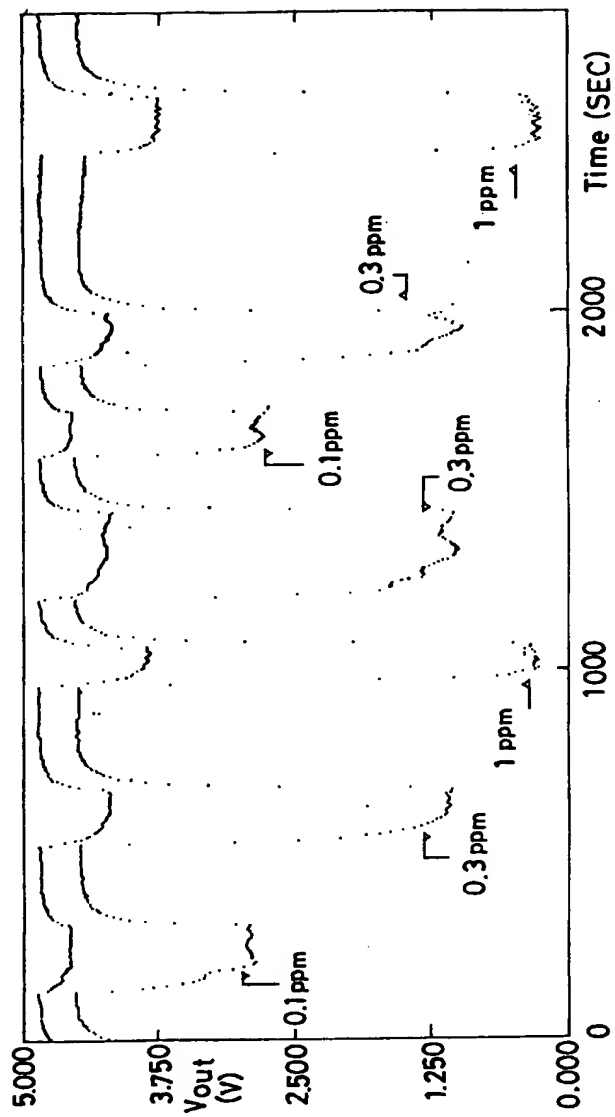
特許出願人

フィガロ技研株式会社

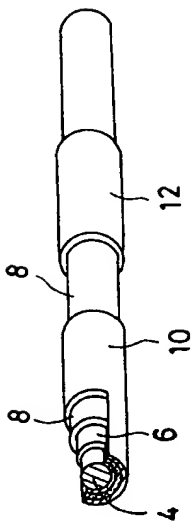
代理人 弁理士(8683) 塩入 明 他1名



第 1 図

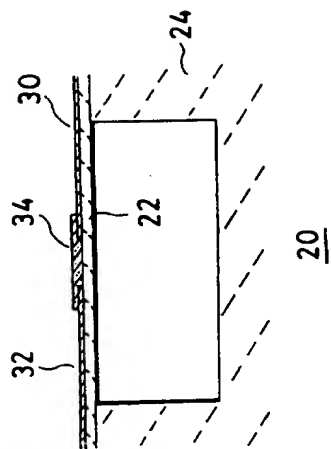


第 2 図

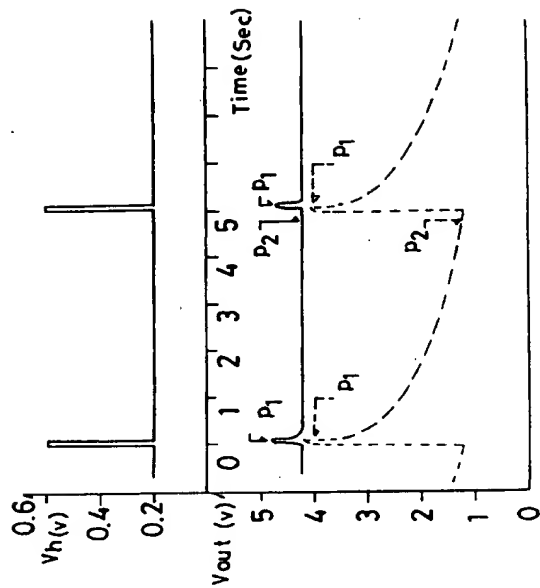


2

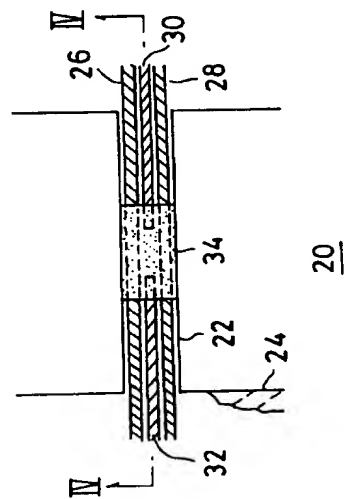
第 4 図



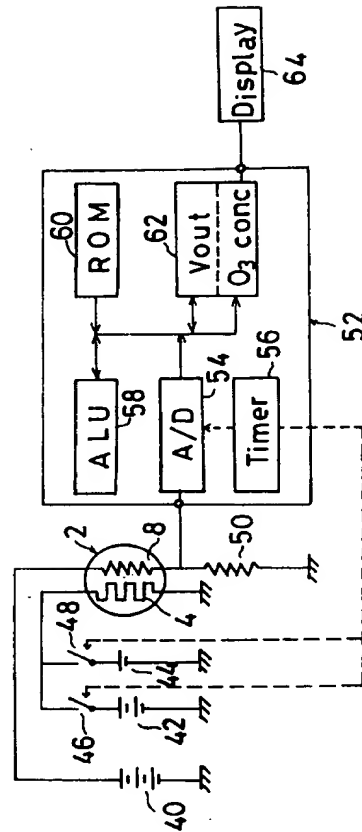
第 5 図



第 3 図



第 6 図



Laid-Open Number: 150454/1991
Laid-Open Date: Jun. 26, 1991
Application Number: 289805/1989
Application Date: Nov. 7, 1989
IPC's: G01N 27/12
Applicant: Figaro Giken Kabushiki Kaisha
Inventors: H. Koda and M. Shimabukuro
Title: Ozone Detector

SPECIFICATION

Claims

(1) An ozone detector comprising a gas sensor where the thin film metallic oxide semiconductor is laminated to a heater,

a heater power source connected to the heater of the gas sensor, and a power source and a load resistance for a detector connected in series to the metallic oxide semiconductor film,

a timer for changing periodically the temperature of the metallic oxide semiconductor film between a high temperature region and a low temperature region by changing periodically the output of the power source of the heater,

an A/D converter for A/D converting the output of the gas sensor to the load resistance or the metallic oxide semiconductor according to a signal from the timer while the

film of the metallic oxide semiconductor is within the low temperature region, and

a means of detecting ozone from the measurement output of the gas sensor having undergone the A/D conversion.

(2) An ozone detector comprising a gas sensor where a heater and a thin film of metallic oxide semiconductor are provided on a thin film having heat-resistant insulation properties,

a power source for the heater connected to a gas sensor, a power source of the detector and a load resistance connected in series to the film of a metallic oxide semiconductor,

a timer for changing periodically a temperature of the the metallic oxide semiconductor film between a high temperature region and a low temperature region by changing periodically the output of the power source of the heater,

an A/D converter for A/D converting output of gas sensor to the load resistance or the metallic oxide semiconductor according to a signal from the timer while the film of the metallic oxide semiconductor is within the low temperature region, and

a means of detecting ozone from the measurement output of the gas sensor having undergone the A/D conversion.

Detailed Description of the Invention

[Industrial Field of Application]

This invention relates to detection of ozone. The ozone detector of the invention is used, for example, for the detection of ozone generated from the high-voltage discharge circuits of copy machines or for control of ozone-type deodorizers.

[Prior Art]

Japanese Patent Publication No. 43320/1978 discloses that a gas sensor of a metallic oxide semiconductor is heated and cooled alternately between a high temperature region and a low temperature region to detect carbon monoxide from output when in the low temperature region. The applicant has turned this technique to practical use. The sensors used herein are of bulk type or heavy-gauge film type, and the cycle of temperature change also is long because of long time constants. The relevant time constants those of the cooling period, which in general are from 20 to 30 or more seconds. The cycle of temperature change in general is about 150 seconds, about 60 seconds in the high temperature region and about 90 seconds in the low temperature region.

This technique should be applicable for detection of any gas as long as the gas has a high sensitivity in the low temperature region. However, the technique is used only to detect carbon monoxide and not used for other gases.

[Problems of the Invention]

Purposes of the invention are as follows:

- (1) Highly sensitive detection of ozone.
- (2) Shortening of dead time required for the detection.

[Constitution of the Invention]

In the invention, the film of a metallic oxide semiconductor is heated and cooled alternately between a high temperature region and a low temperature region, and ozone is detected from output when in the low temperature region. The gas sensors used are sensors where the film of a metallic oxide semiconductor is laminated to a heater (claim 1) or sensors where the heater and the film of a metallic oxide semiconductor are provided on a film having heat-resistant insulation properties (claim 2).

In the detection circuit, a heater power source is connected to the heater of the gas sensor, and a load resistance and a power source of the detector are connected in series to the metallic oxide semiconductor film. Herein a timer is provided, and the output of the power source of the heater is periodically changed to alternate periodically the temperature of the film of the metallic oxide semiconductor between a high temperature region and a low temperature region. When in the low temperature region, the output of the gas sensor is used through an A/D converter to detect ozone. Output to

the load resistance, voltage impressed on the gas sensor, or shares of both voltages are used as the output of the gas sensor.

When a gas sensor of thin-gauge film type is alternated between the high temperature region and the low temperature region, a high sensitivity to ozone is produced in the low temperature region. When a gas sensor of bulk type or heavy-gauge film type is used in place of the thin-gauge film type gas sensor, decomposition of ozone occurs in the course of diffusion into the inside of the metallic oxide semiconductor because ozone is an easily decomposable gas, thus causing a reduction in the sensitivity.

The gas sensors where the film of a metallic oxide semiconductor is laminated to the heater or the gas sensors where the heater and the film of a metallic oxide semiconductor are provided on a thin-gauge film having heat-resistant insulation properties have small heating time constants. Accordingly, the detection cycle is shortened, enabling shortening of dead time.

[Examples]

A result of detection of ozone is shown in Fig. 1. Output V_{out} in the figure represents the output of a gas sensor to a load resistance (300 K Ω), and numerals in the figure represent the concentration of ozone. This result was obtained when a SnO₂-type gas sensor of Fig. 2 was heated for 0.1 second in

a high temperature region (350 to 400°C) and then for 4.9 seconds cooled to a low temperature region (150 to 200°C). Dotted lines in the upper portion of the figure represent the output in the high temperature region (the output near the end of the high temperature period), and dotted lines in the lower portion represent the output in the low temperature region (the output near the end of the low temperature period).

From these results, the value of resistance of the gas sensor (the value of resistance of the metallic oxide semiconductor film) and the sensitivity to ozone are shown in Table 1.

Table 1: Sensitivity to Ozone

<u>Concentration of</u> <u>Ozone</u>	<u>Value of Resistance</u> <u>(KΩ)</u>	<u>Sensitivity to</u> <u>Ozone</u>
0 (in the air)	32 - 38	-
0.1 ppm	210 - 230	6 - 7
0.3 ppm	1000 - 1100	28 - 36
1 ppm	4600 - 4800	120 - 140

* Results were calculated from the output in the low temperature region; stable values in fig.1 are taken as values of resistance; and the sensitivity to ozone is represented by the ratio of the value of resistance in the air just before introducing ozone to the value of resistance in ozone.

The results of Table 1 reveal high sensitivities to ozone, that is, the sensitivity to 1 ppm of ozone is 100 times or more, and the sensitivity to 0.1 ppm of ozone also is from six to

seven times. In the range of from 0.1 to 1 ppm, the value of resistance of the metallic oxide semiconductor changes parabolically according to the concentration of ozone, and the dependence thereof upon the concentration of ozone is higher than first order. As a result, about 0.1 ppm of ozone can be detected with ease, and less than 0.1 ppm of ozone also can be detected when change in the output of the gas sensor is compensated by use of the fact that the output in the high temperature region is not so much dependent upon ozone.

The cycle of the detection is 5 seconds, and of this the time in the high temperature region that is complete dead time is 0.1 second. Shortening of the time in the low temperature region enables detection within a cycle of 1 second or less.

The principle of the detection process is that heating to the high temperature region allows elimination of ozone and steam adsorbed to reset the gas sensor each time. The heating to the high temperature region also has function of activating the film of a metallic oxide semiconductor and facilitating the adsorption of ozone in the low temperature region. The lower limit of a time required in the high temperature region is shorter than the heating time constant for the gas sensor, about 10 seconds. The action in the low temperature region consists in adsorbing ozone and changing the value of resistance. The time required by this is from about 1 second to about 10 seconds. Although the sensitivity to ozone

increases with time, the sensitivity to steam also increases simultaneously. The condition of 5 seconds per cycle was determined based on these data. The temperatures of the high temperature region and the low temperature region were determined based on the metallic oxide semiconductor (single SnO_2) used, and the temperatures of the low temperature region can be room temperature. The high temperature region has been determined to be from 350 to 400°C because temperatures higher than these temperatures causes the semiconductor to be sensitive to miscellaneous gases such as ethanol. Under the conditions in Fig. 1, there is hardly any sensitivity to miscellaneous gases such as ethanol at all either in the low temperature region and the high temperature region.

The output of the gas sensor is stable and the drift thereof is small, features not shown in Fig. 1. The resistance of the sensor is not stable when the sensor is continuously heated at from 350 to 400°C and continuously heated at from 150 to 200°C, and the drift arises when the sensor allowed to stand begins use again. When the sensor allowed to stand at room temperature is continuously heated, the resistance of the sensor drifts higher for several days. The size of the drift is about 10 times higher at the first day at from about 350 to about 400°C, and about several times higher at from about 150 to about 200°C. However, the drift is not observed under the working conditions of the Example. For example, at a

condition of 0.6V/0.2V, the value of resistance in the air of the high temperature region was about 10 K Ω after 10 minutes after beginning of operation, and was about 10 K Ω also after one day elapsed. Similarly, the value of resistance in the low temperature region was from 30 to 40 K Ω after 10 minutes, and was from 30 to 40 K Ω also after one day elapsed.

The gas sensor used is shown in Fig. 2. This gas sensor 2 is known (described in Japanese Patent Laid-Open No. 109,358/1988). Single ingredient SnO₂ film 8 (about 0.5 μ m in thickness) is laminated to the surface of heater 4 with alumina insulation film 6 (a little less than 1 μ m in thickness) interposed. 10 and 12 are gold electrodes. A Fe-Cr-Al alloy wire of 13- μ m diameter (Kanthal wire manufactured by Kanthal Corp. of Sweden. Kanthal is a registered trademark) was used for heater 4. Materials or wire gauge of heater 4 are arbitrary. Alumina insulation film 6 insulates SnO₂ film 8 and heater 4, and simultaneously prevents SnO₂ film 8 from being contaminated by the materials of the heater. Alumina insulation film 6 was provided by coating with alumina sol and decomposing thermally. When noble metal materials such as platinum are used for heater 4, the possibility of contamination of SnO₂ film 8 is low and therefore, alumina insulation film 6 need not be provided. In this case, heater 4 can serve as one of the electrodes. SnO₂ film 8 was formed by applying a butanol solution of tin 2-ethylhexanoate to alumina insulation film 6 and decomposing

thermally at 500°C. Alumina insulation film 6 can be replaced with films of SiO_2 , ZrO_2 , etc., and SnO_2 film 8 can be changed to films of In_2O_3 , ZnO , etc.

Since a thin-gauge film of metallic oxide semiconductor 8 is used as gas sensor 2, the sensor has a high sensitivity to ozone. Use of a heavy-gauge film type or bulk type metallic oxide semiconductor causes decomposition of ozone in the course of diffusion into the inside of the metallic oxide semiconductor, resulting in reducing the sensitivity to ozone.

The second characteristic of gas sensor 2 is that it has a small heating time constant. In gas sensor 2, the interval between SnO_2 film 8 and heater 4 is small, and accordingly the heating time constant is small. Therefore, the cycle of detection can be shortened. The heating time constant of gas sensor 2 on dissipating heat is about 30 msec, and that on applying heat is less than about 30 msec. On the other hand, the heating time constants of the gas sensors of heavy-gauge film type and bulk type are about several tens of seconds in general.

Gas sensors where a heater film of Pt or RuO_3 is provided on an alumina base and a film of the metallic oxide semiconductor is laminated thereto also can be used. In this case, the gap between the heater and the metallic oxide semiconductor film is slight, and the metallic oxide semiconductor heats up immediately when heat is applied to the

heater. On the other hand, when the heating time of the heater is shortened, for example to 1 sec or less and preferably from about 30 to about 300 msec, the time period of high temperature finishes before the temperature of the base rises. Therefore, after the heating finishes, the heater is immediately cooled by the base, and the metallic oxide semiconductor also is cooled. As a result, even these gas sensors can form thin-gauge film type gas sensors having small heating time constants.

In figs. 3 and 4, other examples of the thin-gauge film type gas sensors having small heating time constants are shown. In the figures, 20 is a gas sensor, and 22 is a film having heat-resistant insulation properties such as SiO_2 . Films used herein have a size of, for example, about $1\text{-}\mu\text{m}$ thickness and about $20\text{-}\mu\text{m}$ width. Film 22 of SiO_2 is provided on base 24 of Si, etc. and exists as a bridge over the cavity provided by undercut etching. 26 and 28 are heater films, 30 and 32 form a pair of electrodes, and 34 is a thin film of a metallic oxide semiconductor such as SnO_2 , In_2O_3 , or ZnO . Gas sensor 20 is equivalent to gas sensor 2 shown in Fig. 2.

In Fig. 5, conditions of sampling data of Fig. 1 are shown. The cycle of detection is 5 seconds, and 0.5 V voltage is applied to heater 4 only for 0.1 second, and the heater voltage is 0.2 V for the rest of the cycle. If power sources of 0.6 V or 0.2 V are difficult to acquire, effectively the same power can be applied, for example, by a heater power source of 5 V applied

in a short pulse train. A power source of a heater of 0.6 V is equivalent to a power source of 5 V in output and 1.44 percent in duty ratio. The output of the sensor changes according to change in temperature as shown in the lower portion of the figure. The output in the air is shown with a solid line and the output in ozone is shown with a broken line. The sampling of the output was carried out near the end point of the period of high temperature (point P_1) and near the end point of the period of low temperature (point P_2) and plotted, and the result is shown as Fig. 1.

Fig. 6 shows a detection circuit. 40 is a power source of the detector, 42 and 44 are power sources, 46 and 48 are switches thereof, and 50 is a load resistance. Power sources 42 and 44 are combined with switches 46 and 48 to form a power source of heater 4. 52 is a microcomputer for signal processing where A/D converter 54, timer 56, arithmetic and logic unit 58, ROM 60 where standard values of the output of the gas sensor in various ozone concentrations are stored, and RAM for data memory 62 are contained, and display circuit 64 is connected to the output line. Timer 56 operates and, for example, in a cycle of 5 seconds, is turned on at switch 46 for 0.1 second and turned on at switch 48 for the rest. Furthermore, immediately before turning on at switch 48, the output to load resistance 50 is loaded into A/D converter 54. In place of the output to load resistance 50, applied voltage to sensor

2 can be made the output of the sensor. The output having undergone A/D conversion is stored in RAM 62, and the concentration of ozone is determined by comparing the output with the standard output stored in ROM 60. The concentration of ozone determined is displayed with display circuit 64.

A ratio of the resistance value of film of metallic oxide semiconductor 8 in the low temperature region to the resistance value thereof in the high temperature region also can be employed in order to calculate the concentration of ozone. Various background corrections can be applied according to purposes.

[Advantage of the Invention]

The invention enables

- (1) detection of ozone with high sensitivity and
- (2) shortening of dead time required for the detection.

Brief Description of the Drawings

Fig. 1 is a characteristic chart showing results of the detection of ozone in an Example.

Fig. 2 is a perspective view of the principal part of the gas sensor used.

Fig. 3 is a plan view of the principal part of a gas sensor in an example of another type, and Fig. 4 is a sectional view of the direction IV-IV thereof.

Fig. 5 is a wave-shape chart showing sampling of detecting signals an Example.

Fig. 6 is a chart of a circuit of an Example.

[Description of the Reference Numerals]

2 and 20: Gas Sensor	4, 26, and 28: Heater
6: Insulation Film	
8 and 34: Film of Metallic Oxide Semiconductor	
40: Power source of the detector	
42 and 44: Power Source of Heater	
46 and 48: Switch	50: Load Resistance
52: Microcomputer	54: A/D Converter
56: Timer	60: ROM
62: RAM	64: Display Circuit